

ケイ酸塩系無機バインダを用いた高性能 Si 負極

High Performance Si Negative Electrode Composed of Silicate Inorganic Binder

高橋 牧子¹
Makiko TAKAHASHI
青柳 真太郎²
Shintaro AOYAGI
坂本 太地³
Taichi SAKAMOTO

木下 智博¹
Tomohiro KINOSHITA
向井 孝志³
Takashi MUKAI
山下 直人³
Naoto YAMASHITA

田名網 潔¹
Kiyoshi TANAAMI
池内 勇太³
Yuta IKEUCHI

要 旨

Si 負極の充放電に伴う体積膨張を抑制する目的で、ケイ酸塩系無機バインダを用いる検討をおこなった。

導電助剤により電極の密度を下げ、電極内部まで無機バインダが浸み込んだ Si 負極を用いることで、充放電に伴う電極膨張量を制御でき、集電体からの剥離と活物質層内の導電パス切断を抑えられたことにより、大きな可逆充放電容量を持つ高性能な Si 負極が実現できた。

その要因を解明するために、XPS 解析と STEM-EDX 解析をおこなったところ、無機バインダコート電極では、シロキサン結合ネットワークが形成され強固な結合が得られていること、Si と無機バインダが融合している界面相が形成されていることがわかった。

ABSTRACT

Use of a silicate inorganic binder was investigated with the goal of suppressing volume expansion of Si negative electrodes associated with charge-discharge.

Use of a Si negative electrode with the electrode density lowered by conductive carbon and with inorganic binder permeated to the electrode interior enabled control of the amount of electrode expansion associated with charge-discharge and suppression of delamination from the current collector and conductive path breakdown within the active material layer. This realized a high-performance Si negative electrode with a large reversible charge-discharge capacity.

XPS analysis and STEM-EDX analysis were performed to elucidate these factors. The results showed that in electrodes coated with an inorganic binder, a network of siloxane bonds formed and strong bonds were obtained, and an interface phase in which the Si and inorganic binder are fused also formed.

1. まえがき

低炭素社会の実現に向けて、電気自動車や燃料電池自動車の開発、普及は解決策の一つである。リチウムイオン電池の車載適用に向けては、さらなる電池の高エネルギー密度化が望まれている^{(1),(2)}。そのアプローチの一つとして容量の大きな活物質材料を用いる方法が検討されている。Si は 4200 mAh/g と高い理論容量を有するため、次世

代のリチウム二次電池の負極用活物質として魅力的であるが、充放電反応に伴う体積変化が大きく、電極崩壊を招く。このため、電極構造を維持するための電極設計が重要である⁽³⁾⁻⁽¹⁰⁾。

Si 電極の電極構造維持のために、バインダ種や、導電助剤種、電極組成などの検討がおこなわれている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。Fig. 1 に示すように、バインダは「樹脂系バインダ」と「無機系バインダ」に大別することができるが⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾、本研究では、

¹ 先進技術研究所

² 先進パワーユニット・エネルギー研究所, 博士 (工学)

³ ATTACCATO 合同会社

電極構造を維持するための結着力が強いケイ酸塩系無機バイнда (以下無機バイндаと呼ぶ) に注目した⁽¹¹⁾。

無機バイнда $A_2O \cdot nSiO_2$ (A はアルカリ金属を示す) は加水分解によりシラノール ($-Si-OH$) 基が生成され、無機材料表面に水素結合により吸着、これを加熱することで脱水縮合反応が起こり、強固なシロキサン ($-Si-O-Si-$) 結合を形成できることが示されている^{(12), (13)}。

Si を活物質として利用した場合では、アルカリ性水溶液 ($pH \leq 11$) 下において活物質表面がエッチングされ、式 (1) に示す反応により、Si 表面に、 $-Si-OH$ 基が形成されることが予想される^{(14), (15)}。



この Si 表面のエッチング反応が起きることによって、Fig. 2 に示すように、無機バイндаの Si と活物質の Si が一体化し、特に Si 活物質を用いた場合において、強力な結着作用を示すことが期待できる。しかしながら、詳細な界面構造を示した報告は見当たらない。

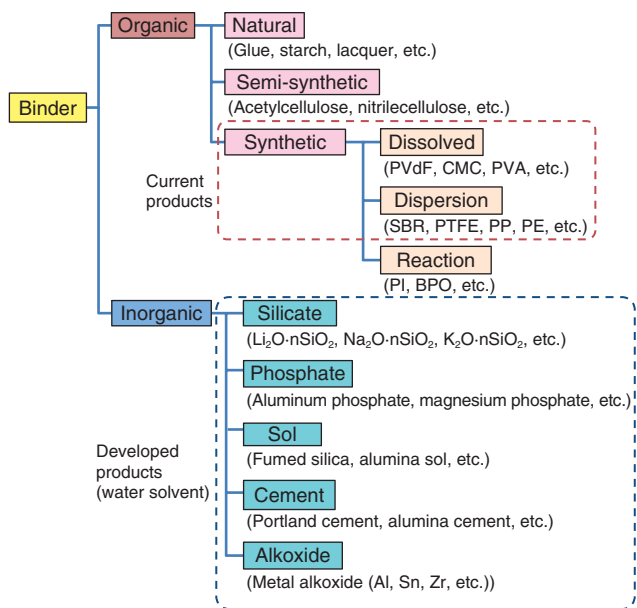


Fig. 1 Classification of binders

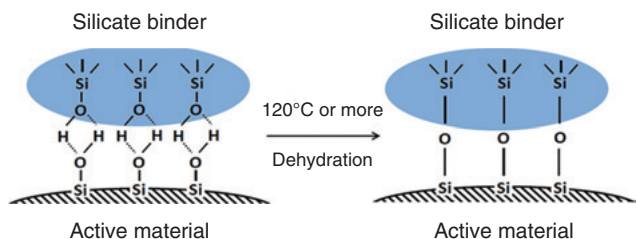


Fig. 2 Reaction mechanism of silicate inorganic binder

本検討では、無機バイндаにより、可逆充放電容量が向上した高性能 Si 負極を得ると同時に、無機バイндаの結着力の評価をし、結着力の向上要因である無機バイндаの結合様式と、Si 活物質と無機バイндаの界面構造を明らかにすることを試みた。

2. 実験方法

2.1. Si 負極サンプル試作

無機バイндаは、従来の樹脂系バイндаと比較して密度が大きいため⁽⁸⁾、スラリー塗工法で十分な結着力を得るには質量比では多めに加えなければならない。そこで、Fig. 3 に示すように無機バイнда水溶液を従来の電極に浸透後、熱処理することによって、骨格形成剤として適用する手法が検討されている⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾。このプロセスでは、無機バイндаを均一に、かつ内部まで浸透させるための電極構造が重要となり、無機バイндаを浸透させるための空隙調整が必要である。

導電助剤は導電パスの形成だけでなく、空隙に電解液を保液する役割も担っており、例えばアセチレンブラック (AB) では、鎖状構造 (ストラクチャー) が発達している程、導電性や保液性が高まることが示されている⁽¹⁶⁾。ここでは、無機バイндаの浸透性と導電性を向上させるために、ストラクチャーの異なる導電助剤 AB の検討をおこなった。

Fig. 4 に示すような物性の導電性助剤 AB1 と AB2 を用いて、Table 1 に示す水準の電極を作製した。AB2 は、AB1 と比較して小粒径でストラクチャーが発達しているため、無機バイндаの含浸性と導電パスの構築に優れると考えられる⁽¹⁶⁾。また、導電助剤量が増えることでも含浸性と導電性パスの向上が期待できる。

各々の導電助剤を用いて、バイндаとしてのスチレンブタジエンゴム (SBR) を 4 wt%，増粘剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC) 1 wt% を含むスラリーをそれぞれ調製した。次いで、調製した各スラリーを集電体 (銅箔) に塗布、乾燥後、各負極の前駆体を得た。前駆体の塗工量は、約 2.3 mg/cm^2 となるように調整した。このようにして得られたサンプル No. 2 から No. 4 の負極の

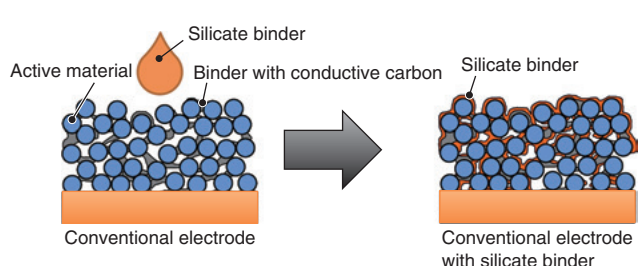


Fig. 3 Manufacturing process of Si electrode

Table 1 List of electrode samples

No.	Conductive carbon		Silicate binder
1	AB1	5 wt%	None
2			$K_2O \cdot 3SiO_2$
3		20 wt%	$K_2O \cdot 3SiO_2$
4	AB2	20 wt%	$K_2O \cdot 3SiO_2$

前駆体にスプレー法にて無機バインダ水溶液 ($K_2O \cdot 3SiO_2$ 10 wt%) を塗布し、浸透させた後、120℃ 乾燥炉にて加熱処理することによって、無機バインダを硬化させ、試験電極となる負極を得た。

2.2. サンプル評価

2.2.1. 電極直流抵抗測定

作製した各負極に対して、電極抵抗測定器システム RM2610 (日置電機株式会社製) を用いて、電極シートの合材層直流抵抗の測定をおこなった。

2.2.2. 電極断面観察及び無機バインダ分布

無機バインダをコートしたサンプル No. 2 から No. 4 の負極に対して、走査型電子顕微鏡 (SEM) による断面拡大観察を実施した。また、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) により無機バインダ由来成分であるカリウム (K) 元素マッピングをおこない、断面における無機バインダの浸透度の分布を調べた。観察用試料は各負極を 5 mm ϕ サイズに各負極から打ち抜き、次いで電極面積が半分になるように切断後、得られた切断面を Ar イオンミリングで断面加工することにより作製した。

2.2.3. バインダ結着力評価

No. 1 と No. 2 の負極に対して電極内部の結着力を評価するために表面・界面物性解析 (SAICAS) によるせん断強度の評価をおこなった。測定条件をボラゾン刃 (刃幅 1.0 mm)、すくい角 20°, 逃げ角 10°, 水平速度 2 $\mu\text{m/s}$ 、垂

直速度 0.2 $\mu\text{m/s}$ とし、深さ 5 μm 、10 μm 、15 μm の 3 点に対して刃を水平移動させ、式 (2) によりせん断強度を求めた。

$$\tau = \frac{F_h}{2wd \cot \phi} \quad (2)$$

τ : せん断強度

F_h : 水平荷重

w : 刃幅

d : せん断厚さ

ϕ : せん断角度

みなしせん断強度は $\phi = 45^\circ$ とする。

2.2.4. 電極中の Si-O 結合解析

無機バインダコート電極では、無機バインダによる Si-O の結合が新たに形成されているかを確認するため、X 線光電分光法 (XPS) による解析をおこなった。No. 1 と No. 2 の負極に対して、XPS 測定をおこない、Si 2p 付近のスペクトルを比較した。Si-O の結合比率は、スペクトルの面積比率により算出した。

2.2.5. 活物質と無機バインダ界面解析

無機バインダコートした No. 2 の負極に対して、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) により無機バインダのコート状態と、活物質と無機バインダの界面組成の解析をおこなった。STEM 観察は、約 300 nm 角域について実施し、界面相の有無と界面相の厚みを調べた。また、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) による元素分析をおこない、EDX スペクトル強度から、活物質、界面相及び無機バインダ相のそれぞれにおけるアルカリ金属原子の構成原子全体に対する割合 (at%) を推定した。加えて、EDX による元素マッピング測定を実施した。

2.3. セル評価

2.3.1. コインセル試作

試験電極となる負極 ($\phi 14$ mm) と、対極にリチウム金属箔 ($\phi 16$ mm)、セパレータにガラス不織布 (アドバンテック製, GA100)、電解液にヘキサフルオロリン酸リチウム ($LiPF_6$) をエチレンカーボネート (EC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジエチルカーボネート (DEC) に溶解させた電解液 (1.1 M $LiPF_6$ /EC:EMC:DEC = 3:4:3 vol.) を用いてコインセル (R2032) を作製した。

2.3.2. コインセル評価

試験環境温度を 25℃、電流密度を 0.025 C-rate、カットオフ電位を 0.01 V から 1.5 V (potential versus Li^+/Li) とし、各負極の初回充放電時における容量を確認した。

2.3.3. 充放電後の電極断面観察

初回充放電後のコインセルを解体し、No. 1 と No. 2 の負極の断面 SEM 観察をおこなった。

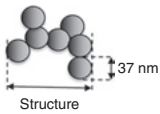
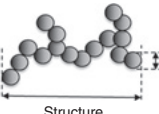
Item	AB1	AB2
Particle size (nm)	37	23
Specific surface area (m^2/g)	58	133
Quantity of iodine adsorption (mg/g)	82	180
Packing density (g/ml)	0.08	0.05
Image of AB structure		

Fig. 4 Physical property values of conductive carbons

3. 結果と考察

3.1. 導電助剤による無機バインダ浸透度

3.1.1. 電極密度と無機バインダ量

各負極サンプルの無機バインダの質量比、前駆体電極の密度、無機バインダ塗工後の密度を Table 2 に示す。AB1 では、無機バインダ塗工前の電極密度は、導電助剤量を増やすことで大きくなった。無機バインダ比率は導電助剤量によって大きな変化はなかった。小粒径で、鎖状構造が発達している AB2 を用いた電極では、導電助剤量 20 wt% で、電極密度が大幅に下がり、AB1 と比較して無機バインダ塗工量も増加した。これらの結果より、小粒径で鎖状構造が発達している導電性助剤を多く用いることで、電極密度を下げられ、電極密度が下がることにより、電極中の空隙が増えたことで、十分な無機バインダ水溶液量を含浸できたと考えられる。

3.1.2. サンプル合材層直流抵抗

Fig. 5 に各負極の電極合材層の直流抵抗値を示す。無機バインダなしの No. 1 と無機バインダありの No. 2 を比較すると、無機バインダ塗工による抵抗上昇は僅かであった。導電助剤量が 5 wt% である No. 2 と、20 wt% である No. 3 では、導電助剤量が増えることで抵抗は低下した。導電助剤量を増加させたことにより、電極内の電子伝導性が改善されたと考えられる。導電助剤量は同じであるが助剤種類が AB1 である No. 3 と AB2 である No. 4 を比較すると、AB2 を用いた No. 4 において、更に抵抗値が下がった。小粒径で鎖状構造の発達している AB2 の導電性能向上効果が大きいことがわかった。

3.1.3. サンプル断面観察と無機バインダ分布

Fig. 6 に、サンプル No. 2 から No. 4 の負極断面の SEM 画像と、無機バインダ由来成分である K 元素の EPMA マッピング図を示す。負極前駆体の密度が低かったサンプル No. 2 と No. 4 では、無機バインダ由来の K 元素が負極層全体の集電体界面まで十分に浸透していることが確認

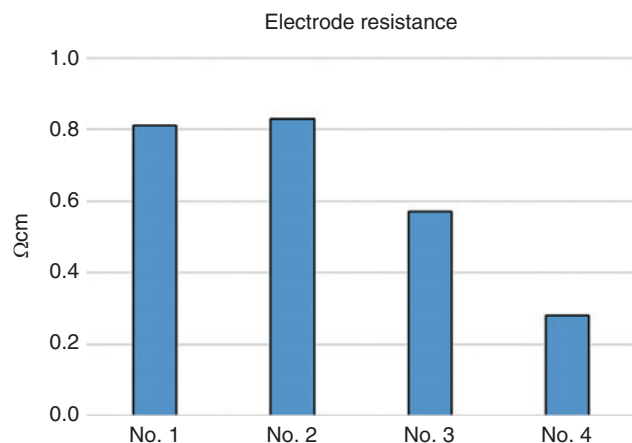


Fig. 5 Electrode DC resistance of samples

Table 2 Electrode density and silicate binder ratio

No.	Conductive carbon		Silicate binder ratio (wt%)	Electrode density (g/cm ³)	
				Precursor	With silicate binder
1	AB1	5 wt%	-	0.83	-
2			11		0.87
3		20 wt%	10.2	0.98	0.87
4	AB2	20 wt%	20	0.66	0.7

されたのに対して、負極前駆体の密度が高かったサンプル No. 3 では、K 元素が負極層の表面付近に偏在していることがわかった。

負極前駆体の電極密度が低いことで、負極前駆体中に空隙を形成でき、電極内部から集電体界面まで十分な無機バインダ水溶液を含浸できたと考えられる。一方密度が高いサンプル No. 3 では十分な空隙が得られないために、電極内部まで無機バインダを浸透できなかったと考えられる。

3.2. 無機バインダによる充放電性能改善効果

3.2.1. コインセル評価

負極サンプル No. 1 から No. 4 を用いたコインセルにおいて、容量測定をおこなった。Fig. 7 に、初回充放電カーブを、それぞれの初回充放電容量と効率を Table 3 に示す。

無機バインダコートにより、初回の可逆容量が 397 mAh/g から 2550 mAh/g に大幅に向上した。導電助剤量と無機バインダ量が多く、電極内部まで無機バインダが浸透していた No. 4 では、Si の理論容量に近い 4164 mAh/g の初回充電容量を示し、初回充放電効率は 93.3% という高い可逆性を示した。サンプル No. 4 では無機バインダの効果に加えて、電極内の電子伝導性が改善されたことにより放電特性が向上したと考えられる。一方、導電助剤量が多いが、無機バインダが表面付近のみに偏在していた No. 3 では、初回の充電はするものの、充放電効率が僅か 19% であり、無機バインダの効果は小さかった。無機バインダの効果を十分に発揮するためには、無機バインダが電極内部まで十分に浸み込んでいることが重要であることがわかった。

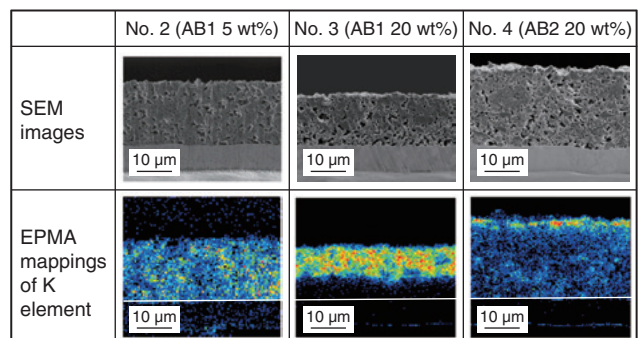


Fig. 6 Cross-section SEM images and EPMA mappings of K element

Table 3 First charge-discharge capacity and efficiency

No.	Capacity (mAh/g)		Efficiency (%)
	Charge	Discharge	
1	2346	397	16.3
2	3059	2550	83.4
3	3657	695	19.0
4	4164	3885	93.3

3.2.2. 充放電後断面 SEM 観察

コインセル評価にて初回充放電をおこなった後の No. 1 と No. 2 の電極断面 SEM 画像を Fig. 8 に示す. 無機バインダコートなしの電極では, 電極合材層の体積膨張が大きく, また集電体付近の剥離が確認された. 初回充電時に剥離が起こったことで, 導電パスが断裂されたため, 放電できなかったと考えられる. 無機バインダコート Si 電極では, 電極内のクラックは一部存在するものの, 体積膨張が抑えられ, また集電体からの剥離が確認されなかった. これらの結果から, 活物質と無機バインダの結合により電極の結着力が向上したことが, 可逆容量向上につながったと考えられる.

3.3. 無機バインダの結合作用解析

3.3.1. SAICAS による電極内部の結合力評価

Fig. 9 に No. 1 と No. 2 の電極の SAICAS において測定した電極内部のせん断強度 τ を示す. 電極内の結着力を示

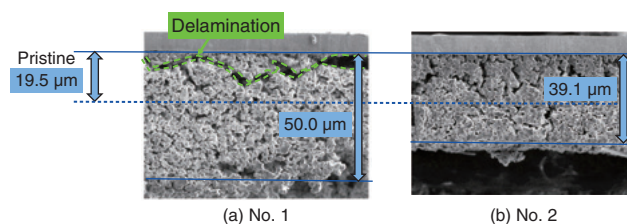


Fig. 8 Cross-section SEM images after first cycle

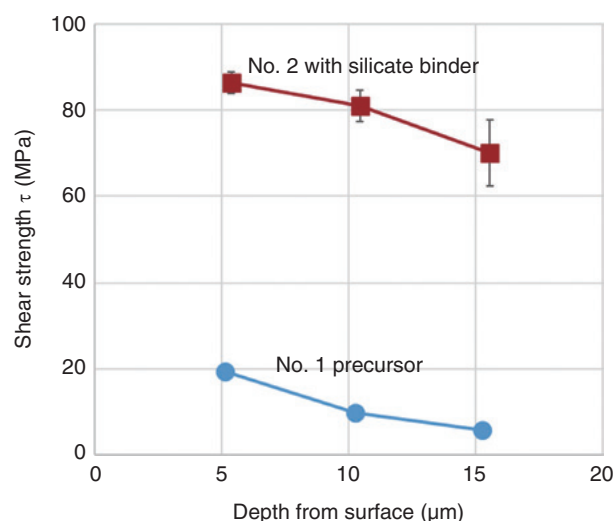


Fig. 9 Shear strength in electrode

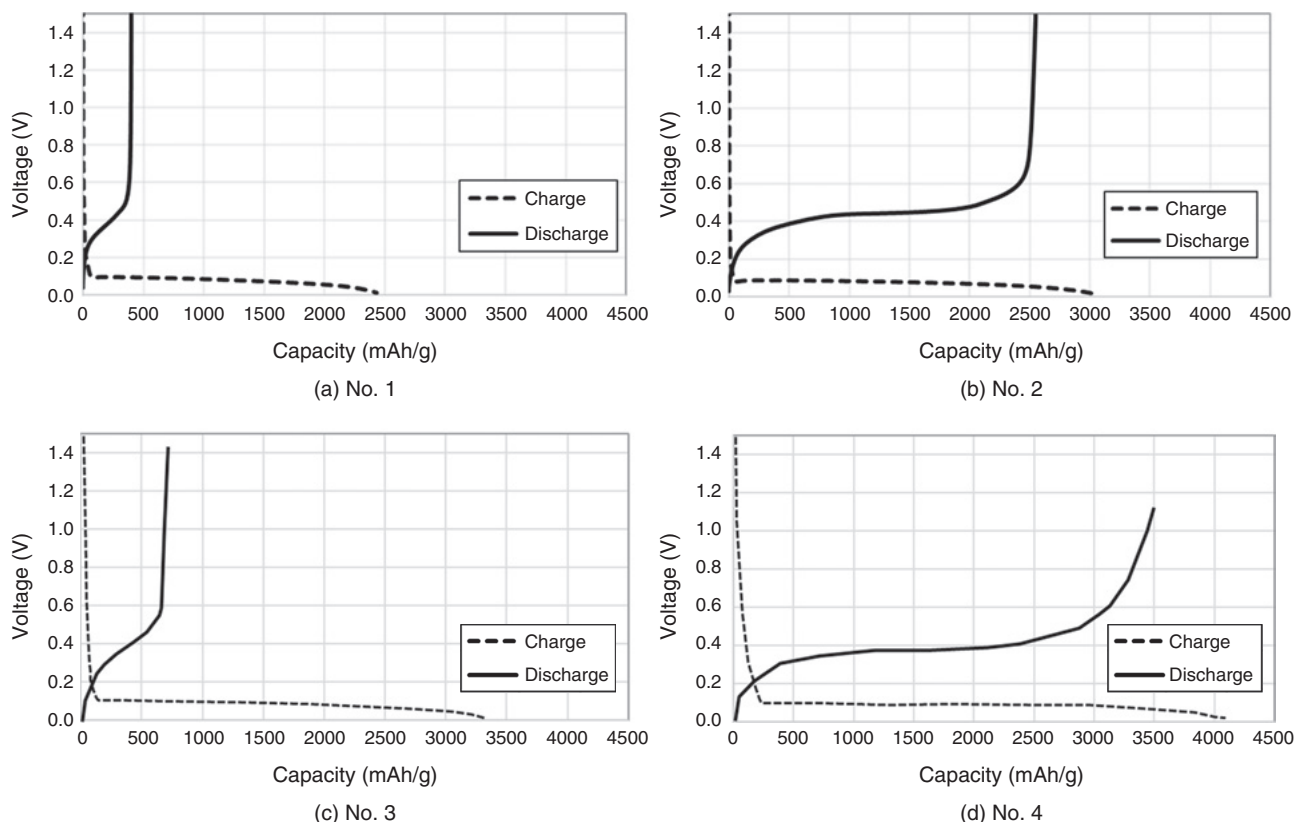


Fig. 7 First charge-discharge curves of Si/Li coin cells at 0.025 C

Table 4 Si-O bonding ratio for all Si

Sample	Si-O bonding ratio (%)
No. 1 precursor	32
No. 2 with silicate binder	48

すせん断強度は、無機バインダコートにより 4 倍ほど増加した。無機バインダコートにより、電極合材内が強固に結合していることがわかった。深さ方向が増加するに従って強度が下がる傾向であった。これは無機バインダ塗工前の SBR バインダ分布が影響していると考えられる。無機バインダの有無に関わらず傾きはほぼ同じであることから、無機バインダは内部まで均一に分布し、強度を向上させていると推測される。

3.3.2. XPS による Si-O 結合解析

Fig. 10 に No. 1 と No. 2 の電極の XPS 測定した Si 2p スペクトルを示す。いずれのサンプルも、Si-Si の結合を示すピーク (99 eV 付近) と Si-O 結合を示すピーク (103 eV 付近) が確認できた。検出された全ての Si に占める Si-O 結合の割合を Table 4 に示す。無機バインダコートにより、全ての Si に対する Si-O 結合の割合が増加していることが確認できた。このため、Si 活物質表面付近に元々存在していた SiO_2 に加えて、無機バインダコートしたものでは、ケイ酸塩由来の Si-O 結合が増加したと考えられる。

また、無機バインダコートしたものでは、Si-O 結合ピークが低エネルギー側にシフトしていた。 SiO_2 の結合エネルギー 103.2 eV から 103.9 eV に対して、ケイ酸塩は 102 eV から 103 eV であったため、無機バインダ由来の Si-O 結合の増加に起因してピークシフトが起こったと推定できる。これらの結果から、無機バインダコートしたものでは、無機バインダ由来の強固な Si-O 結合のネットワークが形成されていることが示唆される。

3.3.3. 活物質 - 無機バインダ界面解析

Fig. 11 にサンプル No. 2 の 18 μm 角内における EDX

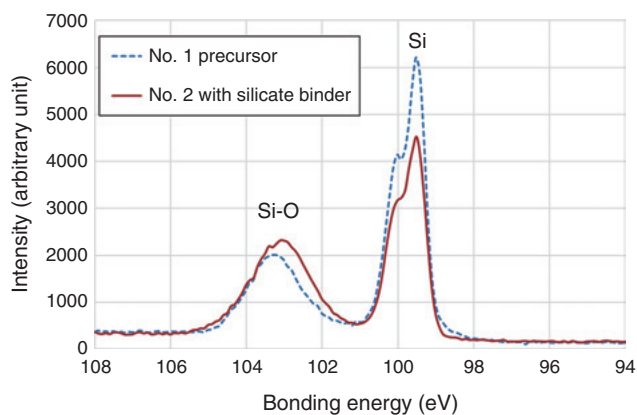
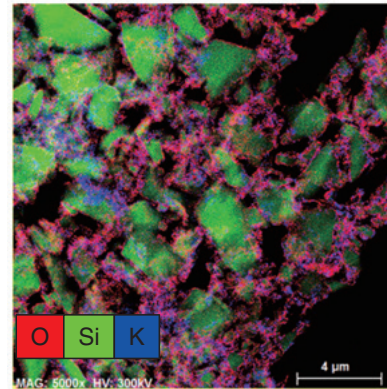
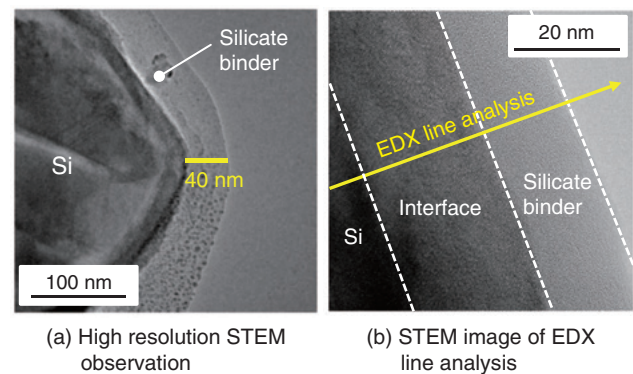


Fig. 10 XPS spectra of Si 2p peak of Si electrode

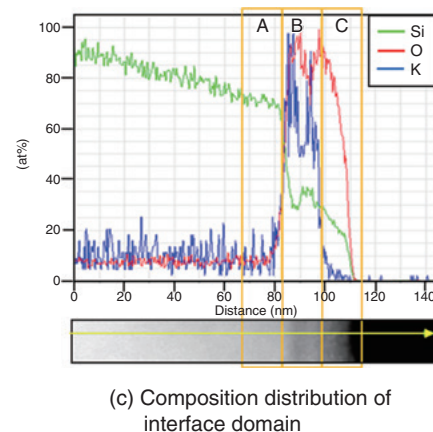
マッピング図を示す。Si 活物質周辺に無機バインダ成分である O 元素と K 元素が観察された。

Fig. 12(a) に Si 活物質表面の STEM 像を示す。Si 活物質表面上に、厚さ約 40 nm 程度の無機バインダ相が確認できた。Fig. 12(b) の Si 活物質と無機バインダの界面領域において、矢印の方向に Si 元素, O 元素, K 元素の EDX ライン分析した結果を Fig. 12(c) に示す。Fig. 12(c) に示すように、活物質相 A, 界面相 B, 無機バインダ相 C とした時


Fig. 11 EDX mapping (18 μm $\times$ 18 μm) of electrode No. 2


(a) High resolution STEM observation

(b) STEM image of EDX line analysis



(c) Composition distribution of interface domain

Fig. 12 STEM image and EDX line analysis of Si surface

Table 5 Element ratio of interface domain

	Phase A Si grain	Phase B Interface	Phase C Silicate binder
Si (at%)	93.8	43.9	37.8
O (at%)	6	54.4	62.1
K (at%)	0.2	1.7	0.1

の、各相における元素比率を Table 5 に示す。界面相の元素分布をイメージ化した図を Fig. 13 に示す。界面相 B では、無機バインダ相 C と比較して K 元素の含有量が多く存在していることがわかった。この原因としては、式 (1) によって活物質の Si と無機バインダが反応し、Si 表面がエッチングされると同時に、無機バインダの中和が進行したため、アルカリ金属が塩として活物質表面である界面相に多く析出されたと考えられる。すなわち、活物質の Si 表面がエッチングにより溶解することで、無機バインダと強い結合力を有する -Si-O-Si- 結合を形成し、無機バインダと一体化することで、より強固な界面を形成できていることが推測できる。

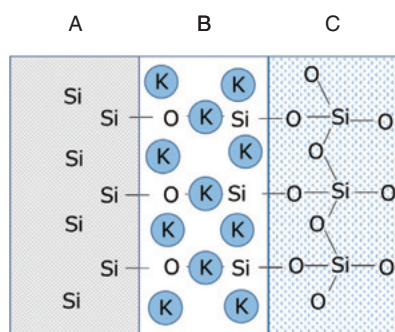


Fig. 13 Element distribution model of interface domain

4. まとめ

導電助剤の調整した Si 負極にケイ酸塩系無機バインダを適用した。電極内部まで無機バインダを浸透させることで、充放電に伴う電極膨張量を制御でき、集電体からの剥離を抑えられたことにより、大きな可逆充放電容量を持つ高性能な Si 負極が実現できた。その要因を解析したところ、以下の結論を得た。

無機バインダコートにより、電極内部の結合力が、コートなし電極の 4 倍程度向上した。XPS 解析により、電極内に無機バインダによる Si-O 結合が形成されていることがわかった。

活物質 - 無機バインダ界面の組成分析をおこなったところアルカリ金属元素が多く存在する界面相が存在している

ことがわかった。この界面相は、Si 表面がアルカリ性水溶液によってエッチングされ、Si と無機バインダが一体化しているという仮説を支持している。

Si の膨張収縮に耐え得る電極骨格を維持できる高性能 Si 負極の実現には、無機バインダ同士の -Si-O-Si- 結合に加えて、Si と無機バインダが融合している界面相の形成が重要であることを明らかにした。

参考文献

- (1) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構:次世代自動車の分野におけるスマートコミュニティインフラと標準化のあり方に係る検討, (2016)
- (2) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構:EV・PHV ロードマップ検討会報告書, (2016)
- (3) 向井孝志, 山下直人, 池内勇太, 坂本太地:『シリコン系負極』の充放電特性の向上と膨張対策 ケイ酸系無機バインダを用いた Si 負極の電極特性, Material stage, Vol. 17, No. 5, p. 29-33, (2017)
- (4) Liu, W.-R., Guo, Z.-Z., Young, W.-S., Shieh, D.-T., Wu, H.-C., Yang, M.-H., Wu, N.-L.: Effect of electrode structure on performance of Si anode in Li-ion batteries: Si particle size and conductive additive, Journal of Power Sources, Vol. 140, Issue 1, p. 139-144, (2005)
- (5) Qiao, H.-B., Tian, X.-M., Yi, T.-F.: Electrochemical Properties of Si Negative Electrodes Bonded with Partially Hydrolyzed Polyacrylamide for Li-ion Batteries, International Journal of Electrochemical Science, Vol. 8, Issue 7, p. 9414-9420, (2013)
- (6) Li, J.-T., Wu, Z.-Y., Lu, Y.-Q., Zhou, Y., Huang, Q.-S., Huang, L., Sun, S.-G.: Water Soluble Binder, an Electrochemical Performance Booster for Electrode Materials with High Energy Density, Advanced Energy Materials, Vol. 7, Issue 24, 1701185, (2017)
- (7) 向井孝志, 池内勇太, 坂本太地, 山下直人, 木下智博, 高橋牧子, 田名網潔, 青柳真太郎:第 II 編 第 2 章 シリコン負極用無機ケイ酸系バインダー, リチウムイオン二次電池用シリコン系負極材の開発動向, シーエムシー出版, p. 164-170, (2019)
- (8) 向井孝志, 池内勇太, 坂本太地, 山下直人:第 3 章 負極材料の開発, ポストリチウムに向けた革新的二次電池の材料開発, エヌ・ティー・エス, p. 145, (2018)
- (9) 向井孝志, 柳田昌宏, 坂本太地:第 4 章 第 2 節 リチウムイオン二次電池の特性向上に向けた粉体技術, リチウムイオン二次電池～高容量化・特性改善に向けた部材設計アプローチと評価手法～, 情報機構, p. 210-219, (2017)

- (10) 岩成大地, 吉田一馬, 田中一誠, 池内勇太, 坂本太地, 山下直人, 向井孝志: 第7章 第4節 シリコン粉末の製造方法とケイ酸系無機バインダを用いた DG-Si 負極の電極特性, 次世代電池用電極材料の高エネルギー密度, 高出力化, 技術情報協会, p. 145, (2017)
- (11) Fuchs, J. N.: Ueber ein neues Product aus Kieselerde und Kali; und dessen nützliche Anwendung als Schuzmittel gegen schnelle Verbreitung des Feuers in Theatern, als Bindemittel, zu firnißartigen Anstrichen u.s.w., Polytechnischen Journals, 17, CIV, p. 465-481, (1825)
- (12) Arkles, B., Steinmetz, J. R., Zazyczny, J., Mehta, P.: Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution, Silanes and Other Coupling Agents, p. 91-104, (1992)
- (13) 福島敏夫: 水ガラス系無機結合材の塗膜の硬化及び劣化機構, マテリアルライフ, Vol. 6, No. 3, p. 146-157, (1994)
- (14) 外赤隆二: 高速シリコン異方性エッチング液, 表面技術, Vol. 59, No. 2, p. 104-106, (2008)
- (15) 森永均: 新材料対応洗浄技術, 応用物理, 第70巻, 第9号, p. 1067-1073, (2001)
- (16) 永井達也: 第3章 第7節 高エネルギー密度化に向けた導電剤の分散性向上技術, リチウムイオン二次電池～高容量化・特性改善に向けた部材設計アプローチと評価手法～, 情報機構, p. 166-181, (2017)

■著 者■



高橋 牧子



木下 智博



田名網 潔



青柳真太郎



向井 孝志



池内 勇太



坂本 太地



山下 直人